

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-149178

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)11月20日

C 04 B 39/12

6625-4G

発明の数 2

37/02

6625-4G

審査請求 未請求

// B 32 B 5/18

7603-4F

F 01 N 7/08

6477-3G

7/14

6477-3G

7/18

6477-3G

(全 7 頁)

⑮ セレミックスと金属の複合耐熱構造体およびその製造方法

号石川島播磨重工業株式会社技術研究所内

⑯ 発明者

古賀新

⑰ 特 願 昭54-53444

東京都江東区豊洲3丁目1番15

⑱ 出 願 昭54(1979)5月2日

号石川島播磨重工業株式会社技術研究所内

⑲ 発明者 佐々正

⑳ 出 願 人

石川島播磨重工業株式会社

東京都江東区豊洲3丁目1番15

東京都千代田区大手町2丁目2

号石川島播磨重工業株式会社技術研究所内

番1号

㉑ 発明者 大川原晃

㉒ 代理人 弁理士 鴨志田次男

東京都江東区豊洲3丁目1番15

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックスと金属の複合耐熱構造体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $Si_x - z Al_z O_z N_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si - Al - O - N$ 化合物のうち $0.5 < Z < 4.5$ のもの、1.5 R 型 $Si - Al - O - N$ 化合物、またはこれらの混合物90%以上より成り、Al含有量が5重量%以上、かつ気孔率5~30容積%のセラミックス焼結体が高温側になるように金属で焼くされた構造のセラミックスと金属の複合耐熱構造体。

2. 一般式 $Si_x - z Al_z O_z N_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si - Al - O - N$ 化合物粉、1.5 R 型 $Si - Al - O - N$ 化合物粉、酸化珪素粉、酸化アルミニウム粉、シリカ粉、アルミナ粉、珪素粉、アルミニウム粉のうち二種またはそれ以上の原料粉を所望の化学組成が得られるように配合したのち泥漿調込み法により成形し、この成形体を含窒素雰囲気

中で焼結して一般式 $Si_x - z Al_z O_z N_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si - Al - O - N$ 化合物のうち $0.5 < Z < 4.5$ のもの、1.5 R 型 $Si - Al - O - N$ 化合物、またはこれらの化合物の混合物90%以上で、かつAl5重量%以上を含有し、気孔率5~30容積%のセラミックス焼結体とし、該焼結体を鋼型に組みこみ、これに溶融金属を鋼こんで前記焼結体を該金属で焼くるむことを特徴とするセラミックスと金属の複合耐熱構造体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明はセラミックスを金属で焼くるんだ構造の耐熱構造体およびその製造方法に係る。

例えばディーゼル機関或いはガソリン機関の排気マニホールドまたは燃焼室等の高温機器部品において、従来の耐熱金属のみから成る構造では金属材料の耐熱温度に限度があるので、それ以上に作動温度を上げることが難かしいし、水冷等の冷却を行ないながら作動させたのでは熱損失が大きくなる。

ところで、ディーゼル機関やガソリン機関では

燃費向上のため高温の排気を利用できる過給機を使用するようになって来たが、排気温度が高くなるにつれて、排気マニホールドや過給機車室等の温度も上昇するので、一層耐熱性の高い耐熱合金を使用しなければならない。しかしながら排気温度が1000℃に近づくようになると使用できる金属材料は殆んど見当らなくなるのが現状である。

一方、ほとんどの金属材料の使用が困難となる1000℃近辺またはそれ以上の高温でもセラミックス材料の多くは十分な安全性を有している。しかしながらこれらのセラミックスの多くは非常に脆い性質を有し、金属材料と比較して機械的特性に対する信頼性に欠ける欠点がある。従つて上記の熱機関部品の如き機械部品に対してはセラミックスを単体の形で使用することは困難であると考えられて来た。

本発明はディーゼル機関、ガソリン機関排気マニホールド、ターボ過給機車室、等の熱機関の高温ガス発生部或いは流路の構造体として好適なセラミックスと金属との複合耐熱構造体およびその

製造方法を提供することを目的とし、

一般式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si-Al-O-N$ 化合物のうち $0.5 < z < 4.5$ のもの、15R型 $Si-Al-O-N$ 化合物、またはこれらの化合物90%以上より成り、 Al 含有量が5重量%以上、かつ気孔率5~30容積%のセラミックス焼結体が高温側になるように金属で包むるまたは構造のセラミックスと金属の複合耐熱構造体、ならびに一般式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si-Al-O-N$ 化合物粉、15R型 $Si-Al-O-N$ 化合物粉、窒化珪素粉、窒化アルミニウム粉、シリカ粉、アルミナ粉、珪素粉、アルミニウム粉のうち二種またはそれ以上の原料粉を所望の化学組成が得られるように配合したのち泥漿調込み法により成形し、この成形体を含窒素雰囲気中で焼結して一般式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で表わされる β' 型 $Si-Al-O-N$ 化合物のうち $0.5 < z < 4.5$ のもの、15R型 $Si-Al-O-N$ 化合物、またはこれらの化合物の混合物90%以上で、かつ Al 5重量%以上を含有し、

気孔率5~30容積%のセラミックス焼結体とし、該焼結体を鋼型に組みこみ、これに溶融金属を鋼こんで前記焼結体を該金属で包むることを特徴とするセラミックスと金属の複合耐熱構造体の製造方法に係る。

前記の熱機関においては高温ガスにさらされる部分の温度を1000℃近辺又はそれ以上にしようとする金属材料の使用は困難になり、一方セラミックス材料はそのような温度に対する耐熱性は十分にあつても機械的特性についての信頼性が低い。

本発明の構造体は高温ガスに直接触れる器壁に耐熱性のセラミックスを用い、その外側を金属材料で包むように包むる、これによつて機械的強度を持たせる構造としたものである。このようにセラミックスを金属で包むるんだ構造体は公知であるが、セラミックスとして適当なものが得られないため普及していない。

発明者はこれまで種々研究を重ねた結果、 β' -窒化珪素型珪素・アルミニウム・酸素・窒素化合物

物(以下 β' 型 $Si-Al-O-N$ という)または15R-窒化アルミニウム型珪素・アルミニウム・酸素・窒素化合物(以下15R型 $Si-Al-O-N$ という)を主成分とする化学組成を有し、 Al を5重量%(以下、%は特に指示しないときは重量%を意味する)以上含有し、気孔率5~30容積%のセラミックスの所望の形状の焼結体を金属で包むるんだ複合構造体が優れた性能を有することを知つた。

β' 型 $Si-Al-O-N$ は β' 型窒化珪素の結晶構造を有し、一般式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で示され、一般には z は0~約4.5の間で連続的に変り得ることが知られている。本発明ではこのうち z が0.5以上のもの、換言すれば Al 含有量として5%以上の組成のものを使用する。

15R型 $Si-Al-O-N$ は窒化アルミニウム類似の層状結晶構造を有し、結晶構造上15R型に分類される。本発明の目的には前者と同様のこのセラミックスも使用できる。

これら二つのセラミックスの組成領域の概要は

第1図に示してある。本発明のセラミックスとしてこの組成領域のセラミックスを使用する理由について述べれば、このセラミックスは1000~1400℃の燃焼ガスにさらされても熱的には十分安定であり、また十分な耐食性を有し、その上このセラミックスで製作した中空構造体を熔融金属で焼ぐるむ際にも充分な両立性を有することが研究の結果明らかになった。ただし β' 型Si-Al-O-N系でAlが5%以下のセラミックスは熔融鉄の如き金属で焼ぐるむ際溶損され易く、これらの金属で焼ぐるむのには不適当であり、Al含有量は5%以上とすることが望ましい。

また本発明に使用するセラミックスとしてはその組成が必ずしも β' 型Si-Al-O-Nが100%であること、或いは15R型Si-Al-O-Nが100%であることは必要ではなく、 β' 型と15R型とが混合していてもよい。更に、 β' 型および15R型Si-Al-O-Nのほかに第1図に示される他の関連化合物(Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 など)が多少混在したり、或いはマグネシヤ

(7)

性能が得られなくなるので、気孔率の上限は30容積%とする。

上記の組成と気孔率を有するセラミックスと金属との複合耐熱構造体を得るための製造方法としては第2図に示すフローシートによる方法が好ましい。すなわち、第2図に示すように窒化珪素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、シリカ、アルミナ、珪素、アルミニウム、 β' 型Si-Al-O-N、15R型Si-Al-O-Nの中から前記の所要の組成となるように原料粉を配合して得た混合粉を泥漿調込み法によつて所望の形状の成形体とする。成形体の製造法として泥漿調込み法を用いる理由は、本発明のセラミックス成形体は比較的薄肉の中空構造で、かつ複雑な形状を有するため、この方法が最も適していることが判つたためである。

泥漿調込み法では、原料粉末を水または有機溶媒と混合し、解膠剤を添加して、微水性の調型の中へ流し込むことによつて所望の形状の成形体を得られる。またこの場合、必ずしも所望の形状を

(9)

特開昭55-149178(3)
(MgO)、イットリア(Y_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)のような焼結促進剤が若干添加されても本発明に係る構造体の性能に大きな影響はなく、その許容量は約10%である。或いはまたその他の偶発的にはいつて来る物質が若干混在しても、それが約1%以下であれば同様に許容できる。ただし上記いずれの場合においても焼ぐるむの際に熔融金属とセラミックスが反応するのを防ぐためセラミックスに^{焼結体}Alが5%以上含まれるようにすることが必要である。

本発明においてはこれらセラミックス焼結体の気孔率は5~30容積%とする。複合構造体の外周にある金属部を断熱し、保護するため内周のセラミックス焼結体の熱伝導度を下げる目的で5容積%以上の気孔率を持つことが望ましく、また緻密で気孔率が小さいセラミックス中空焼結体を熔融金属で焼ぐるむ際に熱衝撃によつて破壊し易いので、この点からも気孔率は5容積%以上とするのがよい。一方、気孔率が30容積%以上になるとセラミックス焼結体の強度が低下し、充分な

(8)

初めから一体に成形する必要はなく、適当な形状に分割したセラミックス分割片を先ず製作し、これらの分割片を適当な接着剤によつて接着して一体構造の所定の成形体としてもよい。

このようにして得られた成形体は加熱によつて溶媒を充分除去した後、窒素を含有する非酸化性雰囲気中において加熱して焼結させる。焼結の際にこの様な雰囲気が必要である理由は、原料粉末中に珪素やアルミニウムを含む場合には、これによつて窒化反応をおこさせ、またはこれらを含まない場合にも、原料中の窒化物の分解を防ぐ必要があるためである。この焼結によつて、焼結体を目的とする気孔率まで緻密化させると共に、目的とする β' 型Si-Al-O-N又は15R型Si-Al-O-Nの組成になるように物質化を計る。所望の気孔率を得るためには、原料粉末の粒度及び組成に応じて焼結の温度と時間を選択しなければならない。焼結温度としては多くの場合1500~1750℃の間が適当である。

このセラミックス焼結体を、必要に応じてダイ

(10)

アモンド砥石で研削するなどの加工を行なった後、鋼型のキャビタイ面に組み込み、セラミックス焼結体の外側を所望の金属によつて後述するように飾ぐるんで、セラミックスと金属の複合耐熱構造体を得る。

セラミックス焼結体の外側を飾ぐるむ金属としては目的に応じて、鉄基金属、ニッケル基金属、コバルト基金属等を用いることができる。

飾ぐるみの方法は通例の鋼造法における飾ぐるみの場合と同様にまず構造体の外側になる金属部分の外形に対応する形状の内面をもつた雌型（おも型）を砂型で製作し、その中に中子を組込むのと同じようにして前記セラミックス焼結体を巾木或いはクレン等によつて支持して固定する。必要によつてはセラミックス中空体の中空部分には砂を詰めて補強し、或いは予熱しておく。

このようにして製作した鋼型に溶融金属を飾こんでセラミックス焼結体の外側に所望の金属の外殻を有する複合構造体を得る。冷却後、砂型を壊して鋼造品を取出すが、セラミックスよりも外殻

(11)

ックス・金属複合構造の円管1を製作した。セラミックス焼結体2は、原料粉末の配合を種々変えて試作したが、そのうち代表的なものを第1表に示した。それぞれの配合の混合粉末は、粒径1ミクロン以下の粒子が30%以上を占める粒度に調整した。これらの混合粉に対して、重量にして1ないし2倍の水またはエタノール、および0.5ないし1%の水ガラスを加えて攪拌し、泥漿とした。これらの泥漿を第4図に示す石膏制り型4に飾込み、約2mmの所要厚さに着肉した後、固化しない泥漿を排出し、成形体5を得た。この底部を切断した後、70℃にて充分乾燥させ、窒素雰囲気中で第1表記載の焼結温度で1時間以上加熱して、焼結させた。又焼結体の主成分、及び気孔率は第1表に併記してある。

(13)

特開昭55-149178(4)

の金属の方が熱膨張係数が大きいため内側のセラミックスには外側から一様に圧縮応力が作用した状態になる。これは圧縮応力には強いが、引張応力に弱いセラミックスにとつては好都合である。その上、高温の作動時にもこの圧縮応力が軽減することはあつても消滅するようなことはないからセラミックスと金属とが剝離するおそれもない。

このように製作された内面にセラミックス層があり、その外側を金属が飾ぐるんだ構造の複合耐熱構造体を熱機関の高温ガスにさらされる部分等に使用すると、セラミックスが破損するおそれもなく、従来の耐熱金属を使用したものよりも更に高い温度で作動させることができるようになるので熱効率の向上が可能になり、或いは出力を増加させることが出来るようになる。

次に実施例について説明する。

実施例1

ディーゼルエンジンの排気マニホールドのための試作品として、第3図に示す円管状のセラミックス焼結体2の外側を鋼鉄3で飾ぐるんだセラミ

(12)

第 1 表

番号	原料粉配合割合 (%)	焼結温度 (℃)	焼結体主成分 (容積%)	気孔率 (%)	複合構造体良否
1	Si ₃ N ₄ 88 Al ₂ O ₃ 12	1650	β' 型	15	○
2	Si ₃ N ₄ 66 Al ₂ O ₃ 24 AlN 10	1700	β' 型	20	○
3	Si ₃ N ₄ 40 Al ₂ O ₃ 30 15R型 30	1600	β' 型	10	○
4	Si ₃ N ₄ 5 Al ₂ O ₃ 5 AlN 10 15R型 80	1900	15R型	25	○
5	Si ₃ N ₄ 40 Al ₂ O ₃ 50 AlN 10	1750	β' 型	3	×
6	Si 55 Al 10 Al ₂ O ₃ 35	1600	β' 型	20	○
7	Si 16 Al 44 Al ₂ O ₃ 40	1700	15R型	25	○

(14)

番号	原料粉配合割合 (%)	焼結温度 (°C)	焼結体主成分	気孔率 (容積%)	複合構造体良否
8	β' 型 50 Si 25 Al 5 Al_2O_3 20	1550	β' 型	25	○
9	Al 65 SiO_2 35	1400	15R型	37	×
10	Si 95 Al_2O_3 5	1450	β' 型	25	×

このようにして得られたセラミックス中空成形体を通例の鋳型における中子のようにして砂型に組みこみ、型を約500°Cに予熱しておいてほぼ1450°Cの鋼鉄を鋳込み、第3図に示すセラミックスの外周を鋼鉄で鋳ぐるんだ構造の複合構造体を得た。

第1表において、 β' 型1～4においては欠陥のない複合構造体を得られたが、 β' 型5の場合は気孔率が3容積%で示されるようにセラミックス焼結体の組織が緻密すぎたため鋳ぐるみの際に焼結体に割

(15)

マニホールド用の成形体7を得た。これを乾燥後、酸素気流中で1400°Cに10時間保持し、更に1600°Cまで昇温して、組織が殆んど β' 型Si-Al-O-Nの気孔率20容積%のセラミックス焼結体とした。これを砂型に組みこみ約500°Cに予熱しておいて約1450°Cの鋼鉄を鋳込んで鋳ぐるみ、第5図に示す複合耐熱構造体の排気マニホールドを得た。図中7は前記同様セラミックス焼結体、8は金属鋳ぐるみ層を示す。

このマニホールドをディーゼル・エンジンの排気マニホールドとして組み込み、ガス温度を900°Cまで上昇させても異常は認められなかつたが、通例の鋼鉄製のマニホールドでは同じ条件下で、著しい腐蝕と変形が認められた。

実施例3

酸化珪素40%、アルミナ30%、15R型Si-Al-O-N30%をボールミルを用いて混合粉砕し、粒径1ミクロン以下の粒子が40%以上を占める粒度に調整した後、この混合粉に対して重量で1.5倍の水と1%のアルギン酸アンモニ

(17)

特開昭55-149178(5)
れを生じた。従つて気孔率は5容積%以上とすることが必要であると認められる。

また、 β' 型6～8においては欠陥のない複合構造体を得られたが、 β' 型9の場合は気孔率が37容積%と高過ぎて強度が不充分であつたために鋳ぐるみ冷却の過程でセラミックスに割れを生じたので、その他の実験データも加味して気孔率の上限は30%とするのが望ましいと考えられる。 β' 型10においては配合粉中の Al_2O_3 5%で、Al含有量が低かつたため鋼鉄で鋳ぐるむと溶融鋼鉄とセラミックスとの間に反応が起り、セラミックスの肉減りが見られたのでセラミックスのAlが少なくとも5%以上になるように原料粉を配合するのが必要であると考えられる。

実施例2

第1表 β' 型6と同様にSi55%、Al10%、 Al_2O_3 35%より成る混合粉に重量として0.8倍の水と各0.5%のアルギン酸ナトリウム及びグリセロールとを混合して攪拌して泥漿とし、石膏で作つた割り型に鋳込んで第5図に示す

(16)

ウムを加えて攪拌して泥漿とした。この泥漿を実施例1と同様に石膏割り型に鋳込み、所定厚さに層肉した後固化しない泥漿を排出して、第6～第11図に示す形状の分割片9～12を得た。

これら分割片を1300°Cで仮焼結させて強度を持たせた後、超硬合金製のバイトを用いて加工を施して寸法・形状を整えた後、始めに使用したものと同様の泥漿を使用して4個の分割片9～12を一体構造に接合した。分割片9は過給機車室のガス出口部を、分割片10はガス入口部を、分割片11及び12は合体して異径18周間のガス流路部分を構成し、全体として過給機車室の内面が形造られる。この成形体を1600°Cで再度焼結し、 β' 型Si-Al-O-N化合物を主成分とし、気孔率20%の焼結体を得た。

このセラミックス焼結体13を第12図に示すように砂型14中に組み込み、約800°Cに予熱しておいて、約1450°CのインコネルXをキャビティ115に鋳込んでセラミックス焼結体13を鋳ぐるみ、第13～14図に示すターボ過給機車

(18)

室16を得た。17は鈍ぐるみ金属層を示す。

このセラミックス・金属耐熱複合構造のターボ過給機車室16は、1050℃のガス温度での運転を行なった後も異常は認められなかったが、インコネルXのみにより製造された車室には、同じ条件で顕著な腐蝕と、変形が認められた。

以上説明したように本発明のセラミックスと金属の複合耐熱構造体は β' 型Si-Al-O-Nもしくは15R型Si-Al-O-Nセラミックス中空焼結体の外側に金属を鈍ぐるみであり、セラミックス構造体の引張り力に対して弱い欠点を外側の金属で補強しているため強度が高く、耐熱衝撃性、耐食性、耐摩耗性の優れた耐熱構造体とすることができる。

本発明の β' 型Si-Al-O-Nセラミックスは一般式において $0.5 < Z < 4.5$ 、換言すればアルミニウムを5%以上含有するので、鉄、ニッケル等の溶融金属と反応しないから容易にこれらの金属で鈍ぐるむことができる。またセラミックス焼結体の気孔率を5~30容積%にしているため、

(19)

耐熱性が高く、かつ鈍ぐるみの耐熱衝撃で割れることがない。

また、セラミックスを金属で鈍ぐるんでいるので金属の収縮により一様な圧縮応力が内側のセラミックス焼結体に作用しているため作動温度が上昇しても剥離することがない。これを熱機関等の高温部品に使用すれば高温ガスに触れる構造体の内面が耐熱性のセラミックスなので外側の金属部が過度の高温になることなしに過給機車室等に使えて、熱効率を上昇させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るセラミックスの組成領域を示す状態図、第2図は本発明に係るセラミックス・金属複合構造体の製作工程を示すフローシート、第3図は本発明を適用して製作された耐熱複合構造体円管の一部破砕正面図、第4図は第3図の構造の内面をなすセラミックス成形体の焼鈍鈍込みによる製作方法を説明するための縦断面図、第5図は本発明を適用して製作された排気マニホールドの一部破砕正面図、第6図は車室ガス出口

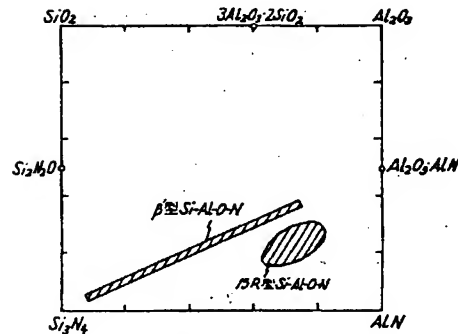
(20)

のセラミックス分割片の縦断面図、第7図は同じくガス入口のセラミックス分割片の縦断面図、第8図は同じくガス流路隔壁の半割れセラミックス分割片の縦断面図、第9図は第8図Ⅷ-Ⅷ断面図、第10図は同じく他の半割れセラミックス分割片の縦断面図、第11図は第10図Ⅺ-Ⅺ断面図、第12図は、鈍ぐるみ用鋳造図、第13図は製品過給機車室のガス出口方向の縦断面図、第14図は同じく第13図ⅪV-ⅪV断面図である。

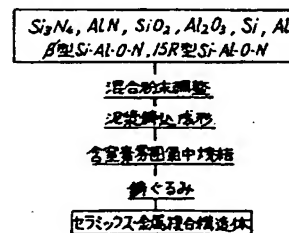
1…セラミックス・金属耐熱複合構造体、2、7、13…セラミックス焼結体、3、8…鈍ぐるみ鋳鉄、4…石膏割型、5…セラミックス成形体、6…排気マニホールド、9…ガス出口セラミックス分割片、10…ガス入口セラミックス分割片、11、12…ガス流路隔壁半割れセラミックス分割片、14…砂型(主型)、15…キャビティ、16…セラミックス・金属複合構造車室、17…鈍ぐるみ金属、18…翼車

出願人代理人 弁理士 嶋 志 田 次 男

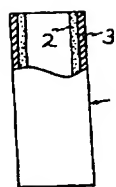
(21)



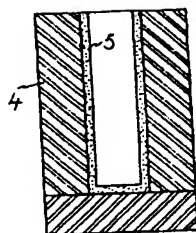
第1図



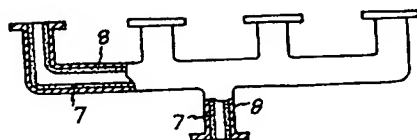
第2図



第3図



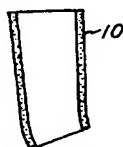
第4図



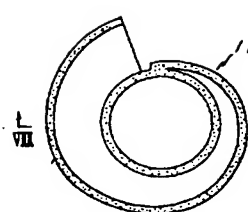
第5図



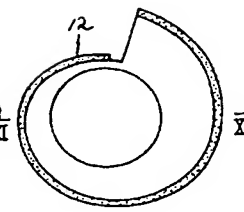
第6図



第7図



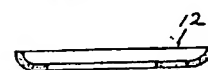
第8図



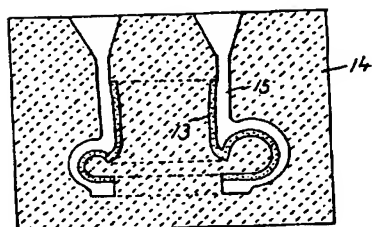
第10図



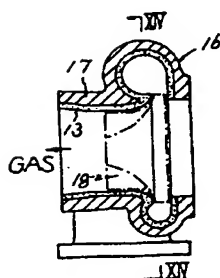
第9図



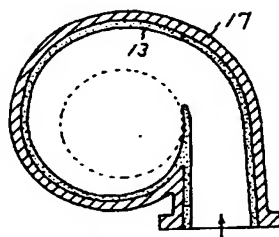
第11図



第12図



第13図



第14図

第1頁の続き

⑫発明者 栗田学
東京都江東区豊洲3丁目1番15
号石川島播磨重工業株式会社技
術研究所内